

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP03/13823



PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 6 - FEB 2004
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 01 881.6

Anmeldetag: 17. Januar 2003

Anmelder/Inhaber: Refractory Intellectual Property GmbH & Co KG,
Wien/AT

Bezeichnung: Versatz zur Herstellung eines feuerfesten
keramischen Formkörpers, daraus gebildeter
Formkörper und eine Verwendung

IPC: C 04 B, B 22 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München den 18. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Agurks

A 9161
03/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

Dr. Thomas U. Becker
Dr. Karl-Ernst Müller
Kai Berkenbrink

Becker & Müller
Patentanwälte

European Patent Attorneys
European Trademark Attorneys
Diplomingenieure

Anmelderin:

Refractory Intellectual
Property GmbH & Co. KG
Wienerbergstr. 11

A - 1100 Wien

RFP 16506 kü12

Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, daraus gebildeter Formkörper und eine Verwendung

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft einen Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, einen aus dem Versatz gebildeten ungebrannten beziehungsweise gebrannten Formkörper sowie eine Verwendungsmöglichkeit.

Feuerfeste keramische Produkte werden beispielsweise in basische und nicht basische Erzeugnisse unterteilt. Zu den basischen Produkten zählen solche auf Basis von MgO (Magnesia), wie Magnesia- oder Magnesia-Chromit-Erzeugnisse.

Derartige, insbesondere rein magnesitische Sorten zeigen eine gute Verschleißbeständigkeit, häufig jedoch ein unbefriedigendes Infiltrationsverhalten gegenüber metallurgischen Schlacken, wie sie zum Beispiel bei Verfahren zur Herstellung von Edelstahl typisch sind. Solche Verfahren sind als AOD (= argon-oxygen-decarb-Verfahren) oder VOD (= vacuum-oxygen-decarburization-Verfahren) bekannt. Auch das Abplatzverhalten ist unbefriedigend.

Neben diesen rein magnesitischen Sorten sind gebrannte (auch kohlenstoffgebundene) Steine bekannt, die zumindest einen erheblichen Anteil an Dolomit $[CaMg(CO_3)_2]$ in gebrannter Form enthalten. Je nach Lagerstätte schwankt der Gehalt an MgO beziehungsweise CaO des Dolomits. Er liegt größtenteils bei 60 Gew.-% CaO und 40 Gew.-% MgO.

Als Nebenbestandteile findet man SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO (< 3 Gew.-%) in Form ihrer Calciumverbindungen. Routschka „Feuerfeste Werkstoffe“ (ISBN 3-8027-3144-1), Abschnitt 4.2.6.1 lässt sich ein typischer SiO_2 -Gehalt von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, ein typischer Fe_2O_3 -Gehalt von 0,5 bis 1,0 Gew.-% und ein typischer Al_2O_3 -Gehalt von 0,2 bis 0,8 Gew.-% entnehmen.

Je nachdem, ob die Versätze ausschließlich aus Dolomit oder überwiegend aus Dolomit (neben Magnesiazusätzen) bestehen, werden die daraus gebildeten Formteile als Dolomit- oder Magdol-Produkte bezeichnet. Dolomit als Versatzkomponente bedeutet jeweils gebrannter Dolomit beziehungsweise Sinterdolomit, also CaO + MgO-haltige Komponenten.

Der Verschleiß eines Dolomit- bzw. Magdol-Steins ist deutlich höher als bei einem reinen Magnesiastein. Solche CaO + MgO-haltige Formteile weisen jedoch eine deutlich geringere Infiltrationsneigung auf und platzen weniger ab.

In der DE 100 10 918 A1 wird ein Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers offenbart, der folgende, eigenständige Komponenten umfasst:

- a) 80 bis 97 Gew.-% Schmelzmagnesit, Sintermagnesit oder Mischungen daraus mit einem MgO-Gehalt > 93 Gew.-% und einer Korngröße < 8 mm,
- b) 3 bis 20 Gew.-% CaO in einer Kornfraktion < 1 mm.

Wesentlicher Aspekt ist, dass das Calciumoxid als eigenständige Komponente der magnesitischen Hauptkomponente zugegeben wird.

Die aus diesem Versatz gebildeten Formteile stellen quasi einen Kompromiss zwischen den bekannten Magnesia- und Magdol-Erzeugnissen dar. Bei der Anwendung entsprechender Erzeugnisse wird die erwartete Verbesserung der Verschleißbeständigkeit und die geringere Infiltrationsneigung erreicht; es kann jedoch zu Abplatzungen kommen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die aus der DE 100 10 918 A1 bekannten Formkörper hinsichtlich ihrer Abplatzneigung zu verbessern, ohne auf die guten Verschleiß- und Korrosionseigenschaften (wie bei rein magnesitischen Formkörpern) und Infiltrationsbeständigkeit verzichten zu müssen.

Dabei geht die Erfindung von folgender Überlegung aus:
Die dem Feuer (der Schmelze) zugewandte Seite eines
feuerfesten keramischen Formteils ist im besonderen Maße
abplatzgefährdet. Diese Seite ist den höchsten Tempera-
turen ausgesetzt (teilweise über 1.700° C). Ziel der
Entwicklung war es, die Produkteigenschaften hinsichtlich
ihres Druckerweichens (gemäß DIN-EN 993-8, 1997) zu
verbessern und das Gefüge flexibler zu machen. Dies wird
durch folgende Maßnahmen erreicht. Es werden geringe
Anteile an Schmelzphasen zugelassen, ohne die Feuer-
festigkeit nachteilig zu beeinflussen. Auf diese Weise
kann die thermische Dehnung insbesondere des MgO
kompensiert werden. Thermomechanische Spannungen werden
vermieden. Abplatzungen (sogenanntes „spalling“) können
verhindert oder zumindest reduziert werden.

Die Erfindung rückt deshalb von der Lehre der DE 100 10
918 A1 ab, CaO als eigenständige Komponente in höchster
Reinheit dem Versatz zuzufügen. Vielmehr wird gezielt
eine CaO-haltige Komponente im Versatz eingesetzt, die
verschiedene Fremdoxide in den Versatz einbringen kann,
beispielsweise Fe_2O_3 . Auf diese Weise wird beim Brennen
eines aus dem Versatz hergestellten Formteils als Neben-
phase unter anderem Dicalciumferrit gebildet. Dicalcium-
ferrit verleiht dem Formteil bei höheren Temperaturen
(Einsatztemperatur) eine gewisse Gefügeelastizität, so
dass Spannungen besser aufgenommen beziehungsweise
abgebaut werden können. Eisenoxid wirkt außerdem beim
Steinbrand als Mineralisator.

Der Eisenoxidgehalt (im Versatz) kann erfindungsgemäß zwischen 1 und 8 Gew.-% liegen.

Die Erfindung rückt also bewusst von den Vorgaben im Stand der Technik ab, möglichst wenig Fe_2O_3 , in jedem Fall < 1,0 Gew.-%, im Versatz zu berücksichtigen.

Eine Möglichkeit, den Fe_2O_3 -Gehalt einzustellen, ist beispielsweise die Verwendung von eisenoxidreichem Dolomit. Dadurch wird gleichzeitig ein MgO-Anteil in den Versatz eingebbracht. Ein weiterer Anteil an MgO wird durch eine rein magnesitische Komponente, beispielsweise Schmelz-magnesia oder Sintermagnesia bereitgestellt.

Ein weiteres wesentliches Unterscheidungskriterium zum Versatz gemäß DE 100 10 918 A1 liegt in der Auswahl der Korngrößen für die einzelnen Komponenten. Während im Stand der Technik die CaO-haltige Komponente in einer Kornfraktion < 1 mm eingesetzt werden soll, können bei der Erfindung sowohl die MgO- als auch die CaO-haltigen Komponenten im Versatz in einer Korngröße < 8 mm vorliegen. Die CaO-haltige Komponente kann nach einer Ausführungsform eine Korngröße > 2 mm und/oder < 5 mm aufweisen. Dies schließt es nicht aus, dass auch eine CaO-haltige Komponente oder CaO-Fraktion mit einem Feinkornanteil < 1 mm oder sogar < 0,3 mm eingesetzt wird. Dieser kann unabhängig von der Grobkomponente (> 2 mm) Bestandteil des Versatzes sein.

Für die MgO-haltige Komponente, soweit sie nicht als Dolomit bereits erfasst ist, liegen die Korngrößen vor allem im Bereich < 4 mm. Beispielsweise können 1/5 bis 1/2 dieser MgO-Komponente < 0,3 mm sein, der Rest > 0,3 mm.

In ihrer allgemeinsten Ausführungsform betrifft die Erfindung einen Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, der mindestens je eine MgO- und CaO-haltige Komponente in einer Korngröße < 8 mm umfasst und folgende Oxidanalyse aufweist:

- a) 50 bis 90 Gew.-% MgO,
- b) 8 bis 40 Gew.-% CaO,
- c) 1 bis 8 Gew.-% Fe₂O₃,
- d) bis zu 10 Gew.-% Sonstige.

Die Summe von a) bis d) soll 100 Gew.-% ergeben. Ein etwaiges Bindemittel, Wasser etc. wird separat berechnet.

Die aus diesem Versatz gebildeten Formteile lassen sich als Magnesiaerzeugnisse klassifizieren, die CaO- und Fe₂O₃-haltige Zusätze aus dem Versatz umfassen, wobei diese Zusätze dem gebrannten Produkt Eigenschaften verleihen, die bisher nur mit hoch CaO-haltigen Produkten erreicht werden konnten. Weiter lassen sich mit Formteilen aus diesem Versatz hervorragende Korrosions-eigenschaften wie bei reinen Magnesiasteinen erreichen. Diese Eigenschaften sind verknüpft mit einer guten Infiltrationsbeständigkeit sowie verbesserter Gefüge-elastizität, wie sie bisher nur bei rein dolomitischen Formkörpern bekannt waren. Formkörper sind alle geformten Teile wie Steine, Platten, Ringe etc.

Das beiliegende Bild ist ein Anschliff eines erfindungsgemäßen Steins mit der angegebenen Vergrößerung.

Das Steingefüge wird bestimmt von groben dolomitischen Körnern (1) mit einem Fe₂O₃-Gehalt von ca. 3 Gew.-%. Zwischen diesen groben (im Anschliff: dunklen) Körnern

sind die im Vergleich kleineren MgO-Körner zu erkennen (2), zwischen denen MgO-CaO-Schmelzzusätze (3) zu erkennen sind.

Das dargestellte Produkt, welches bei 1.550° C gebrannt wurde, besitzt folgende Eigenschaftswerte:

Rohdichte	DIN-EN 993-1: 1995	g/cm ³	3,05
Offene Porosität	DIN-EN 993-1: 1995	Vol.-%	13
Gasdurchlässigkeit	DIN-EN 993-4: 1995	nPm	4
Kaltdruckfestigkeit	DIN-EN 993-5: 1998	MPa	70
Druckerweichen T _{0,5}	DIN-EN 993-8: 1997	°C	1650

Ein Versatzbeispiel ist:

Sintermagnesia ¹⁾ (0,3 – 4 mm)	33 Gew.-%
Sintermagnesia ¹⁾ (< 0,3 mm)	12 Gew.-%
CaO+MgO-Sintermaterial ²⁾ (2 bis 5 mm)	35 Gew.-%
CaO+MgO-Schmelzmaterial (< 0,3 mm)	20 Gew.-%

¹⁾ mit 96 Gew.-% MgO

²⁾ mit 41 Gew.-% CaO und 3,8 Gew.-% Fe₂O₃.

Der Gesamtgehalt an MgO beträgt ca. 71 Gew.-%, der Gesamtgehalt an CaO ca. 26 Gew.-%, der Gesamtgehalt an Fe₂O₃ ca. 1,6 Gew.-%.

Die aus dieser Werkstoffmischung (Versatz) bei 1.400° C gebrannten Steine zeigen einen Wert T_{0,5} von 1.520° C und einen guten Abplatzwiderstand.

Wie bereits ausgeführt, kann die MgO-haltige Komponente beispielsweise aus Sintermagnesia in einer Kornfraktion < 5 mm bestehen. Ein Teil des MgO wird durch ein Grobkorn aus Sinterdolomit in einer Fraktion 2 bis 8 mm bereitgestellt.

Der MgO- und CaO-Anteil kann auch über ein sogenanntes MgO + CaO-Schmelzmaterial (co-smelter) in den Versatz eingebracht werden [(3) im Anschliffbild].

Soweit keine Sinterdolomite zur Verfügung stehen, um den erforderlichen Fe₂O₃-Anteil im Versatz zu erreichen, kann das Eisenoxid durch Fremdkomponenten beigemischt werden, beispielsweise in Form von Zunder.

Der Eisenoxidgehalt wird in der Regel > 1,4 Gew.-% betragen, beispielsweise 1,5 bis 2 Gew.-%, er kann aber auch auf Werte > 2 Gew.-%, beispielsweise 2 bis 4 Gew.-% eingestellt werden, wobei häufig eine Obergrenze von 3 Gew.-% genügen wird, um die gewünschte Gefügeflextibilität zu erreichen. Die Gefügeflextibilität lässt sich auch wie folgt kennzeichnen:

Die Druckerweichungsprüfung gemäß DIN EN 993-8 (1997) ergibt T_{0,5}-Werte zwischen 1.400° C und 1.700° C, wobei Werte zwischen 1.500° C und 1.650° C günstig sind.

Die weiteren Fremdoxide wie Al₂O₃, MnO und SiO₂ können auf Werte von jeweils < 1 Gew.-% eingestellt werden.

Die MgO-haltige Komponente, soweit sie als rein magnetische Komponente eingebracht wird, sollte einen Reinheitsgrad von > 90 Gew.-%, insbesondere > 95 Gew.-% aufweisen.

Die mittlere Korngröße (d_{50}) der CaO-haltigen Komponente kann größer als die mittlere Korngröße (d_{50}) der MgO-haltigen Komponente gewählt werden, wobei die MgO-haltige Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-%, insbesondere > 95 Gew.-% gemeint ist.

Das vorgenannte Verhältnis gilt nach einer Ausführungsform auch bezüglich einer Korngröße von jeweils „ d_{95} “.

Innerhalb der angegebenen Oxidanalyse lassen sich unter Verwendung der genannten MgO- und CaO-haltigen Komponenten ungebrannte keramische Formkörper herstellen, wobei in der Regel ein Bindemittel dem Versatz zugemischt wird. Das Bindemittel kann zum Beispiel ein kohlenstoffhaltiges temporäres Bindemittel wie Paraffin sein.

Aus diesem ungebrannten Erzeugnis kann unmittelbar ein gebrannter Formkörper hergestellt werden, wobei der Brennvorgang in einem üblichen Ofen bei Temperaturen über 1.400° C erfolgt.

Die Versatzkomponenten, ihre Korngröße sowie die Brenntemperatur lassen sich so auswählen, dass der gebrannte Formkörper eine Rohdichte > 3 g/cm³ aufweist. Aus der Rohdichte resultiert eine relativ geringe offene Porosität, die nach einer Ausführungsform mit < 14 Vol.-% angegeben wird, wobei Werte < 13,5 oder < 13 Vol.-% angestrebt werden.

Die Porosität und Rohdichte ist für die erforderliche Infiltrationsbeständigkeit verantwortlich. Die Erzeugnisse besitzen gute Abplatzbeständigkeit und hohen Korrosionswiderstand. Sie eignen sich auch für schwierige

Einsatzgebiete bei der Stahlerzeugung sowie in Drehrohrofen, zum Beispiel zur Zementherstellung. Dabei kann der Gehalt an Fe₂O₃ auch über 4 Gew.-% liegen, zum Beispiel 6 oder 8 Gew.-%, womit bei geringeren Anwendungstemperaturen die Gefügeflexibilität noch weiter erhöht wird.

Anmelderin:

Refractory Intellectual
Property GmbH & Co. KG
Wienerbergstr. 11

A - 1100 Wien

RFP 16506 kül2

Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen
Formkörpers, daraus gebildeter Formkörper und
eine Verwendung

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, der mindestens je eine MgO- und CaO-haltige Komponente in einer Korngröße < 8 mm umfasst und folgende Oxidanalyse aufweist:
 - a) 50 bis 90 Gew.-% MgO,
 - b) 8 bis 40 Gew.-% CaO,
 - c) 1 bis 8 Gew.-% Fe₂O₃,
 - d) bis zu 10 Gew.-% Sonstige.wobei die Summe von a) bis d) 100 Gew.-% ergibt.
2. Versatz nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine CaO-haltige Komponente eine Korngröße > 2 mm aufweist.
3. Versatz nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine CaO-haltige Komponente eine Korngröße < 5 mm aufweist.

4. Versatz nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine MgO-haltige Komponente einen Reinheitsgrad von > 90 Gew.-% MgO aufweist.
5. Versatz nach Anspruch 4, bei dem die MgO-haltige Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-% eine Korngröße < 5 mm aufweist.
6. Versatz nach Anspruch 4, bei dem die MgO-haltige Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-% eine Kornfraktion < 2 mm aufweist.
7. Versatz nach Anspruch 4, bei dem die MgO-haltige Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-% eine Kornfraktion < 0,3 mm aufweist.
8. Versatz nach Anspruch 1, bei dem die mittlere Korngröße (d_{50}) der CaO-haltigen Komponente größer als die mittlere Korngröße (d_{50}) der MgO-haltigen Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-% ist.
9. Versatz nach Anspruch 1, bei dem die Korngröße (d_{95}) der CaO-haltigen Komponente größer als die Korngröße (d_{95}) der MgO-haltigen Komponente mit einem Reinheitsgrad > 90 Gew.-% ist.
10. Versatz nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine CaO-haltige Komponente eine Korngröße < 1 mm aufweist.
11. Versatz nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine CaO-haltige Komponente eine Korngröße < 0,3 mm aufweist.

12. Versatz nach Anspruch 1 mit einem Fe₂O₃-Gehalt > 1,5 Gew.-%.
13. Versatz nach Anspruch 1 mit einem Fe₂O₃-Gehalt > 2 Gew.-%.
14. Versatz nach Anspruch 1 mit einem Anteil einer MgO-CaO-Schmelzkorn-Komponente.
15. Versatz nach Anspruch 1, bei dem die Oxidanalyse mindestens eines der folgenden Oxide aufweist: MnO, TiO₂, ZrO₂, SiO₂.
16. Ungebrannter keramischer Formkörper aus einem Versatz nach einem der Ansprüche 1 bis 15 und einem Bindemittel.
17. Gebrannter keramischer Formkörper, hergestellt aus einem ungebrannten keramischen Formkörper gemäß Anspruch 16 nach Brand bei einer Temperatur > 1.400° C.
18. Formkörper nach Anspruch 17 mit einer Rohdichte > 3 g/cm³.
19. Formkörper nach Anspruch 17 mit einer offenen Porosität < 14 Vol.-%.
20. Formkörper nach Anspruch 17 mit einem Prüfwert T_{0,5} gemäß DIN-EN 993-8 (1997) zwischen 1.400 und 1.700° C.
21. Verwendung eines Formkörpers nach Anspruch 17 zur Auskleidung eines Drehrohrofens.

Dr. Thomas U. Becker
Dr. Karl-Ernst Müller
Kai Berkenbrink

Becker & Müller
Patentanwälte

European Patent Attorneys
European Trademark Attorneys
Diplomingenieure

Anmelderin:

Refractory Intellectual
Property GmbH & Co. KG
Wienerbergstr. 11

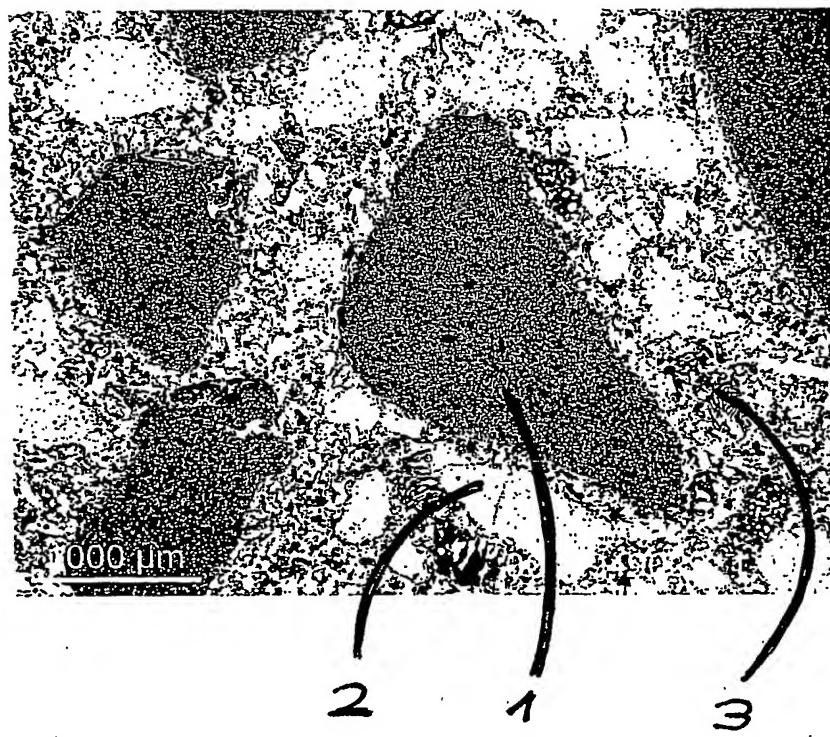
A - 1100 Wien

RFP 16506 kü12

Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, daraus gebildeter Formkörper und eine Verwendung

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft einen Versatz zur Herstellung eines feuerfesten keramischen Formkörpers, einen aus dem Versatz gebildeten ungebrannten beziehungsweise gebrannten Formkörper sowie eine Verwendungsmöglichkeit.



2

1

3

PCT Application
PCT/EP2003/013823



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**